

001374086

WPI Acc No: 75-23733W/197514

Antistatic treatment of thermoplastic polymers - by coating or mixing with imidazole compds.

Patent Assignee: VASILENOK YU I ET AL (VASI-I)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
SU 406849	A	19740801					197514 B

Priority Applications (No Type Date): SU 1748327 A 19720215

Abstract (Basic): SU 406849 A

Antistatic properties of polymers such as polyethylene, polypropylene, polystyrene or polymethyl methacrylate, are improved by surface coating or adding to bulk imidazolines of general formula where R1 is -CH₂CH₂OH, R2 is 8-17C alkyl, R3 is CH₂COOM^{1/n} where M is Na, K, Ca, Mg, Ba, Cu, Zn, Cd, Ca(OH), Ba(OH), Mg(OH), Cu(OH) or Zn(OH) and n is valency of the metal, R4 is H or 1-5C alkyl, A is Cl-, Br-, SO₄--, ClO₄-, CH₃SO₄-, NO₃- or (CH₃)₂PO₄-. The above benzimidazole salts are insol. in water and exceed in properties the well-known alakamone-type antistatic agents. The surface coatings are obtained from solutions of 1.0-2.0 wt% concentration, and the preferred bulk addition is 1-4 wt%. In an example, 50 mm dia., 1 mm thick, low density polyethylene discs were immersed for 20 sec. in a 1% ethanolic solution of 1-dodecyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzimidazolium bromide and dried for 24 hrs. at room temp. The resulting sp. surface resistance was 3.4.10⁹ ohms at 20 plus-or-minus 3 degrees C and rel. humidity of 65 plus or minus 5%. Similar samples were treated with 1-hydroxyethyl-2-heptadecyl-2-imidazoline HCl, and the corresponding resistance was (1.6-67). 10¹² ohms.

.

.

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
Совета Министров СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

Зависимое от авт. свидетельства № —

Заявлено 15.II.1972 (№ 1748327/23-5)

с присоединением заявки № —

Приоритет—

Опубликовано 21.XI.1973. Бюллетень № 46

Дата опубликования описания 1.VIII.1974

406849

THE NATIONAL LIBRARY

4 DEC 1974

SCIENCE REFERENCE LIBRARY

М. Кл. С 08f 29/00
С 09k 3/16

УДК 678.073.04(088.8)

Авторы
изобретения Ю. И. Василенок, Б. А. Коноплев, В. Н. Лагунова, А. М. Симонов,
А. Ф. Пожарский и В. Г. Полудненко

Заявитель —

СПОСОБ ДИЭЛЕКТРИЗАЦИИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

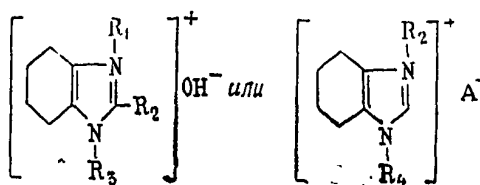
1

Изобретение относится к способу понижения электризуемости полимеров путем нанесения на них или введения в массу солей имидазолина.

Известен способ понижения электризуемости полиэтилена с помощью солей, полученных взаимодействием 1-гидроксиэтил-2-гептадецил-2-имидазолина с соляной, серной или стеариновой кислотой.

Однако полимерные образцы, получаемые известным способом, обладают относительно невысокими антистатическими свойствами: удельное поверхностное сопротивление ρ_s составляет $1,6 \cdot 10^{12}$ — $6,7 \cdot 10^{13}$ ом при температуре 20°C и относительной влажности 65%.

Предлагается способ понижения электризуемости полимеров (например, полиэтилена, полипропилена, полистирола, полиметилметакрилата) путем нанесения на поверхность или введения в массу имидазолиновых соединений в качестве которых используют соли общей формулы



2

где $\text{R}_1 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;

$\text{R}_2 =$ алкильный радикал $\text{C}_8 - \text{C}_{17}$;

$\text{R}_3 =$ группа $\text{CH}_2\text{COOM}_{1/n}$, где $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Ba}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Ca}(\text{OH}), \text{Ba}(\text{OH}), \text{Mg}(\text{OH}), \text{Cu}(\text{OH})$ или $\text{Zn}(\text{OH})$, n — валентность металла;

$\text{R}_4 = \text{H}$ или алкильный радикал $\text{C}_1 - \text{C}_5$;

$\text{A}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{ClO}_4^-, \text{CH}_3\text{SO}_4^-, \text{NO}_3^-$, или $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4^-$.

Образцы полиэтилена низкой и высокой плотности, полученные при введении в массу полимера солей бензимидазолия согласно предлагаемому способу, обладают ρ_s $1,0 \cdot 10^9$ — $1,5 \cdot 10^{11}$ ом при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$ и имеют предел текучести при растяжении (σ_T) 103—246 кгс/см², предел прочности при растяжении (σ_p) 118—160 кгс/см² и относительное удлинение при разрыве (ϵ) 106—650%.

При поверхностном нанесении солей бензимидазолия согласно предлагаемому способу на полимеры ρ_s образцов составляет $8,2 \cdot 10^7$ — $3,1 \cdot 10^{10}$ ом при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$.

Применяемые согласно предлагаемому способу соли бензимидазолия обладают повышенной водостойкостью (не растворяются в воде) и проявляют более высокий антистатический эффект при введении в массу полиэти-

лена низкой и высокой плотности по сравнению с наиболее эффективными промышленными антистатиками типа алкамонов, которые растворимы в воде или смешиваются с ней.

Соли бензимидазолия наносятся на поверхность полимеров из растворов концентрации 0,5—3,0 вес.% (предпочтительно 1,0—2,0 вес.%) или вводятся внутрь полимеров в количестве 0,5—6,0 вес.% (предпочтительно 1—4 вес.%).

Введение солей бензимидазолия в расплав полимеров возможно обычными способами: на вальцах, в пластосмесителе типа «Бенбери» или в экструдере.

Пример 1. Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм из полиэтилена низкой плотности погружают на 20 сек в 1%-ный раствор гидробромида 1-додecil-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия в этиловом спирте и сушат при комнатной температуре под углом 45° в течение одних суток. ρ_s обработанных таким способом образцов составляет $3,4 \cdot 10^9$ ом при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$.

Пример 2. Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм из полиэтилена высокой плотности погружают на 20 сек в 1%-ный раствор гидробромида 1-додecil-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия в этиловом спирте и сушат при комнатной температуре под углом 45° в течение одних суток. ρ_s обработанных таким способом образцов составляет $5,3 \cdot 10^9$ ом при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$.

Пример 3. Диски диаметром 58 мм и толщиной 2 мм из полистирола погружают на 20 сек в 1%-ный раствор гидробромида 1-додecil-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия в этиловом спирте и сушат при комнатной температуре под углом 45° в течение одних суток. ρ_s обработанных таким способом образцов составляет $5,3 \cdot 10^9$ ом при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$.

Пример 4. Диски диаметром 58 мм и толщиной 2 мм из полиметилметакрилата погружают на 20 сек в 1%-ный раствор гидробромида 1-додecil-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия в этиловом спирте и сушат при комнатной температуре под углом 45° в течение одних суток. ρ_s обработанных таким способом образ-

цов составляет $5,7 \cdot 10^9$ ом при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$.

Пример 5. Диски диаметром 50 мм и толщиной 2 мм из полипропилена погружают на 20 сек в 1%-ный раствор гидробромида 1-додecil-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия в этиловом спирте и сушат при комнатной температуре под углом 45° в течение одних суток. ρ_s обработанных таким способом образцов составляет $7,1 \cdot 10^9$ ом при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$.

Примеры 6—20. Наносят соли бензимидазолия на полиэтилен низкой плотности так же, как в примере 1.

Примеры 21—26. Соли бензимидазолия наносят на полиэтилен высокой плотности, как в примере 2.

Примеры 27—29. Наносят соли бензимидазолия на полипропилен, как в примере 5.

Примеры 30—34. Соли бензимидазолия наносят на полистирол, как в примере 3.

Примеры 35—40. Наносят соли бензимидазолия на полиметилметакрилат, как в примере 4.

В таблице приведены ρ_s образцов примеров 6—40.

Пример 41. Полиэтилен низкой плотности смешивают с 4,0 вес.% гидробромида 1-пентадecil-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия на вальцах при температуре $135 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 7 мин. Полученные образцы обладают ρ_s $1,0 \cdot 10^9$ ом при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$ и имеют σ_t , σ_p и ϵ соответственно 112 кгс/см², 118 кгс/см² и 600%.

Пример 42. Полиэтилен высокой плотности смешивают с 4,0 вес.% гидробромида 1-тетрадecil-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия на вальцах при температуре $155 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 7 мин. Полученные образцы обладают ρ_s $1,5 \cdot 10^{11}$ ом при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$ и имеют σ_t , σ_p и ϵ соответственно 246 кгс/см², 130 кгс/см² и 106%.

Пример 43. Полипропилен смешивают с 4,0 вес.% гидроокиси 1- β -оксиэтил-2-тридecil-3-кальцийкарбоксиметил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия на вальцах при температуре $175 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 7 мин. Полученные образцы обладают ρ_s $3,4 \cdot 10^{10}$ ом при температуре $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$.

Удельное и поверхностное сопротивление полимеров при нанесении солей бензимидазолия на поверхность полимеров

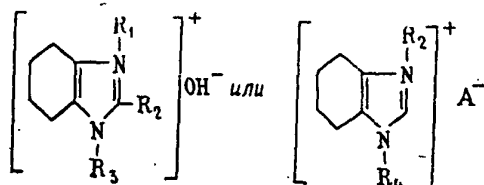
Пример	Полимер	Бензимидазолиновое соединение	Концентрация раствора вещества, вес. %	ρ_s , Ом
6	Полиэтилен низкой плотности	Гидрохлорид 1-октил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	2,0	$4,2 \cdot 10^9$
7	То же	Гидрохлорид 1-додецил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	1,0	$3,0 \cdot 10^9$
8	"	Гидрохлорид 1-гептадецил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	1,0	$8,5 \cdot 10^9$
9	"	Сульфат 1-октил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	2,0	$9,0 \cdot 10^9$
10	"	Гидробромид 1-пентадецил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	2,0	$1,2 \cdot 10^9$
11	"	Перхлорат 1-тридецил-3-метил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	2,0	$9,0 \cdot 10^9$
12	"	Метасульфат 1-октил-3-метил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	2,0	$9,3 \cdot 10^9$
13	"	Диметафосфат 1-гептадецил-3-пентил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	2,0	$2,1 \cdot 10^9$
14	"	Нитрат 1-октил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	2,0	$2,1 \cdot 10^9$
15	"	Гидроокись 1- β -оксиэтил-2-тридецил-3-кальцийгидроокиськарбоксиметил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	2,0	$7,0 \cdot 10^9$
16	Полиэтилен низкой плотности	Гидроокись 1- β -оксиэтил-2-октил-3-натрийкарбоксиметил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	2,0	$2,0 \cdot 10^9$
17	То же	Гидроокись 1- β -оксиэтил-2-гептадецил-3-магнийгидроокиськарбоксиметил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	2,0	$8,2 \cdot 10^9$
18	"	Гидроокись 1- β -оксиэтил-2-гептадецил-3-барийгидроокиськарбоксиметил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	2,0	$4,0 \cdot 10^9$
19	"	Гидроокись 1- β -оксиэтил-2-октил-3-купрумкарбоксиметил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	2,0	$8,0 \cdot 10^9$
20	"	Гидроокись 1- β -оксиэтил-2-додецил-3-цинккарбоксиметил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	2,0	$3,0 \cdot 10^9$
21	Полиэтилен высокой плотности	Гидрохлорид 1-додецил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	1,0	$4,0 \cdot 10^9$
22	То же	Сульфат 1-гептадецил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	2,0	$2,0 \cdot 10^9$
23	"	Перхлорат 1-октил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	3,0	$6,1 \cdot 10^9$
24	"	Диметафосфат 1-додецил-3-метил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	2,0	$9,7 \cdot 10^9$
25	"	Метасульфат 1-гептадецил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	2,0	$1,7 \cdot 10^9$
26	"	Гидроокись 1- β -оксиэтил-2-децил-3-калийкарбоксиметил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	2,0	$1,9 \cdot 10^9$

Продолжение

Пример	Полимер	Бензимидазолиновое соединение	Концентрация раствора веществ, вес. %	ρ_{25} Ом
27	Полипропилен	Гидрохлорид 1-додецил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	2,0	$1,0 \cdot 10^8$
28	То же	Нитрат 1-гептадецил-3-пентил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	2,0	$4,3 \cdot 10^9$
29	"	Гидроокись 1- β -оксиэтил-2-гептадецил-3-кадмийкарбоксиметил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	2,0	$1,2 \cdot 10^{10}$
30	"	Гидрохлорид 1-децил-3-метил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	0,5	$6,0 \cdot 10^8$
31	"	Сульфат 1-додецил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	2,0	$7,0 \cdot 10^8$
32	"	Нитрат 1-додецил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	2,0	$2,0 \cdot 10^9$
33	"	Гидроокись 1- β -оксиэтил-2-додецил-3-купрумгидроокиськарбоксиметил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	3,0	$5,3 \cdot 10^9$
34	"	Гидроокись 1- β -оксиэтил-2-гептадецил-3-цинкгидроокиськарбоксиметил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	2,0	$7,0 \cdot 10^9$
35	Полиметилметакрилат	Гидрохлорид 1-додецил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	2,0	$8,2 \cdot 10^7$
36	То же	Сульфат 1-додецил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	2,0	$9,4 \cdot 10^8$
37	"	Диметафосфат 1-октил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	2,0	$3,1 \cdot 10^{10}$
38	"	Гидроокись 1- β -оксиэтил-2-додецил-3-кальцийкарбоксиметил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	2,0	$5,7 \cdot 10^8$
39	"	Гидроокись 1- β -оксиэтил-2-гептадецил-3-барийкарбоксиметил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	2,0	$3,0 \cdot 10^8$
40	"	Гидроокись 1- β -оксиэтил-2-октил-3-натрийкарбоксиметил-4,5,6,7-тетрагидробензимидазолия	2,0	$8,9 \cdot 10^8$

Предмет изобретения

Способ деэлектризации термопластичных полимеров путем нанесения на поверхность или введения в массу имидазолиновых соединений, отличающийся тем, что, с целью улучшения антистатических свойств полимеров, в качестве имидазолиновых соединений применяют соли общей формулы



где $\text{R}_1 = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;
 $\text{R}_2 =$ алкильный радикал $\text{C}_8 - \text{C}_{17}$;
 $\text{R}_3 =$ группа $\text{CH}_2\text{COOM}_1/n$, где $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Ba}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Sr}(\text{OH}), \text{Ba}(\text{OH}), \text{Mg}(\text{OH}), \text{Cu}(\text{OH})$ или $\text{Zn}(\text{OH})$,
 $n =$ валентность металла;
 $\text{R}_4 = \text{H}$ или алкильный радикал $\text{C}_1 - \text{C}_5$;
 $\text{A}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{ClO}_4^-, \text{CH}_3\text{SO}_4^-, (\text{CH}_3)_2\text{PO}_4^-$ или NO_3^- .